

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-059743
 (43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C03C 15/00
 B23K 26/18
 C03C 17/245
 C03C 23/00
 G02B 5/18

(21)Application number : 08-213391
 (22)Date of filing : 13.08.1996

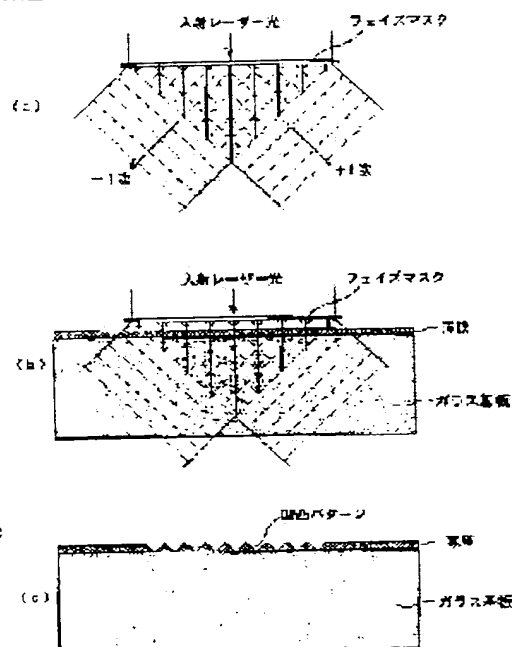
(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD
 (72)Inventor : KOYAMA TADASHI
 TSUNETOMO KEIJI

(54) LASER PROCESSING METHOD TO GLASS BASE MATERIAL AND DIFFRACTING TYPE OPTICAL ELEMENT OBTAINED BY THIS PROCESSING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form fine ruggedness on a glass substrate, etc., with a good accuracy by using a laser beam.

SOLUTION: A plus primary diffracted light beam and minus primary diffracted light beam are mainly made to emit when the laser beams are made incident to a phase mask. The periodic distribution of the light intensity is obtained in the extreme vicinity of the emitting side of the phase mask by interference of these diffracted light beams. Then, the glass substrate, on which a thin film is formed, is set in a region where this periodic distribution of the light intensity is formed. As a result, the thin film is evaporated or ablated in accordance with the periodic light intensity, and thus, diffraction gratings having the same period as that of the light intensity are formed in such a form that the thin film is processed on the glass substrate.





特開平 10 - 59743

43 公開日 平成 10 年 (1998) 3 月 3 日

特許庁	識別記号	出願整理番号	F1	技術表示箇所
0000 15 00			0000 15 00	A
B03K 06/18			B03K 06/18	
0000 17 046			0000 17 046	A
00/00			00/00	D
G00B 5/18			G00B 5/18	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)				

(11) 出願番号 特願平 5 - 213391

(12) 出願日 平成 8 年 (1996) 8 月 13 日

(13) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号

(14) 発明者 小川 正

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号 日本板硝子株式会社内

(15) 発明者 常友 啓司

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号 日本板硝子株式会社内

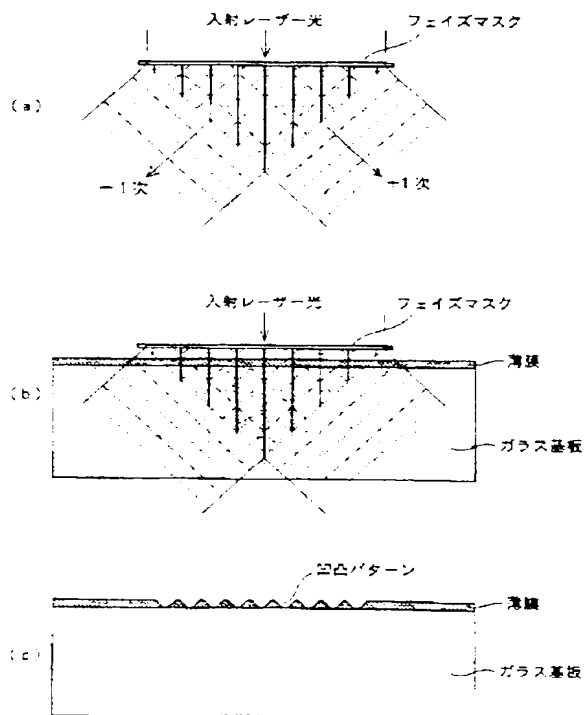
(16) 代理人 弁護士 小川 有 (外 1 名)

(64) 【発明の名称】 ガラス基材に対するレーザ加工方法及びこの加工方法にて得られる屈折型の光学素子

(65) 【要約】

【課題】 ガラス基板等の表面にレーザ光を用いて微細な凹凸を精度良く作成する。

【解決手段】 フェイズマスクにレーザ光が入射すると、主として +1 次の回折光と -1 次の回折光が出射し、これらの回折光の干渉によりフェイズマスクの出射側の極近傍に周期的な光の強度分布が得られる。そして、この周期的な強度分布が形成された領域に、薄膜を成膜したガラス基板をセットした。その結果、当該周期的な光強度に応じて薄膜が蒸発或いはアブレーションし、光強度の周期と同一の周期をもつ凹凸格子がガラス基板上に薄膜を加工した形で形成された。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基材の表面上にガラス基材よりもレーザー吸収性に優れた薄膜を形成し、この薄膜に対し強度分布を有するレーザー光を照射し、前記薄膜にレーザー光のエネルギーを吸収させることで溶融・蒸発若しくはアブレーションを起こさせて前記薄膜を、レーザー光の強度に応じて除去するようにしたレーザー加工方法において、前記薄膜は無機材料を主体とし、また薄膜の厚さまたはレーザー光の吸収係数を、薄膜を透過してガラス基材表面に到達するレーザー光の強度がガラス基材に溶融・蒸発若しくはアブレーションを起こさせる閾値以下になる値に設定したことを特徴とするガラス基材に対するレーザー加工方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のガラス基材に対するレーザー加工方法において、前記レーザー光の吸収係数は、酸素欠損などの量論比のずれを意図的に導入する方法、欠陥を導入する方法、波長に対する吸収の高いイオンをドーピングする方法、超微粒子を混合する方法、顔料を混合する方法、または有機色素を混合する方法のいずれかを用いることを特徴とするガラス基材に対するレーザー加工方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のガラス基材に対するレーザー加工方法において、前記レーザー光は周期的な光強度分布を有するレーザー光としたことを特徴とするガラス基材に対するレーザー加工方法。

【請求項 4】 請求項 3 に記載のレーザー加工方法において、周期的な光強度分布を有するレーザー光は、フェイダマスクによって得ることを特徴とするガラス基材に対するレーザー加工方法。

【請求項 5】 請求項 3 に記載のガラス基材のレーザー加工方法において、前記周期的な光強度分布を有するレーザー光は、レーザー光を干渉せしめることによって得ることを特徴とするガラス基材に対するレーザー加工方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 5 に記載のレーザー加工方法において、前記薄膜は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、半導体、S₂O₂を主体とするガラス、フッ化物ガラスまたはサリシロゲイドガラスの単層あるいはこれらに組み合わせて多層に積層されたことを特徴とするガラス基材に対するレーザー加工方法。

【請求項 7】 光結合器、偏光器、分波器、波長マルチプレクサ、反射器或いはモード変換器等に組み込まれる回折格子若しくはホログラムとして用いられる回折型の光学素子において、この回折型の光学素子はガラス基材の表面に形成したガラス基材よりもレーザー吸収性に優れた無機材料を主体とした薄膜に、周期的な光強度分布を有するレーザー光の照射によって形成された凹凸が設けられていることを特徴とする回折型の光学素子。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の回折型の光学素子において、前記レーザー光の照射によって形成された凹凸の凹部の深さとガラス基材の表面に形成した薄膜の厚さとが

等しいことを特徴とする回折型の光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガラス基材表面に微細な凹凸を形成するレーザー加工方法とこのレーザー加工方法にて得られる回折型の光学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラスは平坦性、加工精度、耐水性、耐熱性などの特性に優れているので、光通信等に用いる回折格子或いはデモスプリー装置に組み込むマイクロレンズとして、ガラス基板の表面に微細加工を施したものが知られている。

【0003】ガラス基材に微細加工を施すには、従来においては、フッ酸等のエッチャントを用いたウェットエッチング（化学エッチング）、或いはリアクティブイオンエッチング等のドライエッチング（物理エッチング）によるものが一般的である。

【0004】しかしながら、ウェットエッチングにおいては、エッチャントの管理と処理の問題があり、ドライエッチングにおいては真空容器等の設備が必要になり装置自体が大掛かりとなり、更に複雑なフォトリソグラフィ技術によってパターンマスク等を形成しなければならず効率的でない。

【0005】また、市販の比較的安価に手に入えられる回折格子等の波長分離素子は、工業的には、アルミニウム等の金属をダイヤモンドの粉で刻む（ルーシング）ことにより原盤を得、これを元にしてエポキシ樹脂等に転写する方法が採られている。

【0006】上記の工業的な回折格子の作製法では、大がかりなルーシング設備などが必要となるとともに、大量生産するには有機物の転写せざるを得ない。しかしながら、有機物への転写は成形性はよいが、湿度、温度に対する耐性に限界がある。

【0007】一方、レーザー光は強力なエネルギーを有し、照射された材料の表面温度を上げ、照射された部分をアブレーション・爆蝕、或いは蒸発せしめて種々の加工を施すことが従来から行われている。特にレーザー光は極めて小さなスポットに絞ることができるので、微細加工に達している。

【0008】そこで、複数のレーザー光を干渉させることで、周期的な光強度分布を有するレーザー光とし、これを金属板等の被加工物表面に照射して微細加工を行う先行技術として、特開昭 5 0 - 4 2 4 9 5 号公報、特開平 1 - 2 5 3 3 8 号公報、特公平 7 - 4 6 7 5 号公報、特公平 7 - 4 7 3 3 2 号公報、特公平 7 - 5 1 4 0 0 号公報、特公平 7 - 1 3 2 4 7 9 号公報、特公平 8 - 9 7 9 4 号公報、特公平 8 - 2 5 0 4 5 号公報に開示されていることが知られている。

【0009】このうち特に、特公平 8 - 2 5 0 4 5 号公報においては、金属板等の被加工物上に、空気及び被加

10

20

30

40

50

二よりも更に高い導波路（薄膜）を形成し、この導波路にレーザ光を照射し、導波路中を伝搬する光と照射光との干渉作用で導波路に微細な凹凸を形成し、被加工面表面に彩色発色機能を持たせるようにしたものである。

【00010】また、村原正隆、他「応用物理」第30巻第1号（1999年）、P.54には、有機高分子である

PMAA（ポリメチル・メタアクリレート）をガラス基板上に塗布し、その薄膜をエキシマレーザの準歩光を用い

て、アブレーションにより直接有機薄膜の微細加工を製作したことが報告されている。

【00011】

【発明が解決しようとする課題】上記先行技術のいずれも、基材表面に薄膜を形成し、この薄膜にレーザ光エネルギーを吸収せしめてアブレーション等を行わせる、薄膜に微細加工を施すものであるが、レーザ光エネルギーについての考慮がなされていない。

【00012】即ち、アブレーション等を行わせるには一定以上の強度のレーザ光を照射しなければならないのは、従来から知られているが、基材表面に薄膜を形成した場合、薄膜を通して基材まで到達するレーザ光のエネルギーが基材にアブレーション等を行わせるエネルギー閾値よりも大きいと、薄膜に微細な凹凸を形成するだけでなく、基材自体も加工してしまう、このように薄膜と物性が異なる基材も同時に微細加工されると、回折格子等の精度が要求される部材としては使用できなくなる。また、薄膜が有機高分子の場合には、耐候性、耐熱性に劣る不利もある。

【00013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明に係るガラス基材に対する加工方法は、ガラス基材の表面上に当該ガラス基材よりもレーザ吸収性に優れた無機材料を主体とした薄膜を形成し、この薄膜に対し強度分布を有するレーザ光を照射し、前記薄膜にレーザ光のエネルギーを吸収させることで溶融・蒸発若しくはアブレーションを起こさせて前記薄膜をレーザ光の強度に応じて除去するにあたり、薄膜の厚さまたはレーザ光の吸収係数を、薄膜を透過してガラス基材表面に到達するレーザ光の強度がガラス基材に溶融・蒸発若しくはアブレーションを起こさせる閾値以下になる値に設定し

た。

【00014】薄膜としては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、半導体、SiO₂を主体とするガラス、フッ化カルシウムまたはカルシウム・フッ化カルシウムの単層あるいはこれらの組み合わせで多層に積層されたもの等が適当である。また薄膜の形成方法としては、スパッタ法、スピンコート法、真空蒸着法、液相析出法などの様々な方法が適用できる。

【00015】薄膜内をレーザ光が通過するときのエネルギー損失分については、薄膜の厚さ及び吸収係数にて制御することができるが、所定の厚さを確保することが条件となる場合には、レーザ光の吸収係数を主として制御する。そして、吸収係数の制御方法としては、酸素欠損などの量論比のずれを意図的に導入する方法、欠陥を導入する方法、波長に対する吸収の高いイオンをドーピングする方法、超微粒子を混合する方法、顔料または有機色素を混合する方法等が挙げられる。

【00016】また、前記レーザ光として周期的若しくは非周期的な光強度分布を有するレーザ光を用いることで、光結合器、偏光器、分岐器、波長フィルタ、反射器或いはモード変換器等に組み込まれる回折格子やホログラム等の回折型の光学素子を製造することができる。尚、ガラス基材表面に形成する薄膜に対しレーザ光で凹凸を形成するにあたり、薄膜の凹部の底面にガラス基材が露出するまでアブレーション等を実施するようにすれば、薄膜の厚さかそのまま回折型の光学素子の凹凸部の厚さになる。

【00017】周期的な強度分布を有するレーザ光は、ウェーブマスク或いは複数本のレーザ光を干渉せしめることによって得ることかでき、ガラス基材表面に形成される周期的な凹凸の断面形状は、レーザ光のパルスエネルギーにて制御することができる。また、規則的な光強度分布を有するレーザ光は、網目状マスク等を用いることで得ることかできる。

【00018】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例と比較例を示す図面に基いて説明する。尚、実施例と比較例について主要な項目について比較した（表）を以下に示す。

【00019】

【表】

実施例	照射エネルギー $\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$	薄膜の種類	膜の厚さ (nm)	膜の吸収係数 cm^{-1}	膜の透過率	基板に到達する エネルギー $\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$	基板吸収係数 cm^{-1}	基板閾値 $\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$	加工性
実施例 1	4.14	Ag-SiO ₂ 膜	315	46,212	0.23	0.95	0.3081	約 8~10	○
実施例 2	"	"	297	23,877	0.49	2.0	"	"	○
実施例 3	"	"	276	10,767	0.74	3.1	"	"	○
実施例 4	"	"	290	6,490	0.83	3.4	"	"	○
実施例 5	"	"	164	2,235	0.96	3.9	"	"	○
実施例 6	実施例 1 と同じ試料使用。フェイズマスク使用。照射条件等は同じ。								
実施例 7	4.14	TiO ₂ 膜	50	46,060	0.79	3.2	0.1566	約 8~9	○
実施例 8	"	GeO ₂ 膜	160	7,555	0.89	3.6	"	"	○
実施例 9	"	Ag-TiO ₂ 膜	340	58,000	0.13	0.57	0.3081	約 8~10	○
実施例 10	"	R ₆ G-SiO ₂ 膜	120	32,000	0.67	2.7	"	"	○
比較例 1	9.0	SiO ₂ 膜	315	0.001以下	0.99以上	ほぼ 9.0	0.3081	約 8~10	×
比較例 2	4.14	Ag-SiO ₂ 膜	290	6,490	0.83	3.4	377	3.5	△
比較例 3	"	"	164	2,235	0.96	3.9	"	"	×

【0020】（実施例 1）ソーダライムガラス上に、Agコロイドが分散した SiO₂ 薄膜を形成した。形成方法は、スパッタ法で、SiO₂ ターゲットと銀金属のチップをターゲット上に置き、同時にスパッタした。スパッタ条件を以下のように設定し成膜した。また、ターゲットは下置きで、5 インチ・20 インチの石英ターゲットを用い、その上に銀の円盤状のチップ（直径約 4 mm）を 32 個、分散させて置いた。

スパッタ条件

ガス流量：酸素 3 sccm、アルゴン 97 sccm

スパッタ時圧力：2.8 × 10⁻³ Torr

入射電力：3.0 Kw

基板：ソーダライムガラス

得られた薄膜は、茶色に着色しているが、表面は平滑で付着力も強く、クリアな膜が得られた。5 分間の成膜時間で膜厚は 315 nm であった。また、膜中の銀の濃度を XPS（X 線電子分光法）で測定したところ、0.94 原子% であった。薄膜の吸収スペクトルを測定すると、390 nm 付近に吸収ピークが存在し、これは銀の超微粒子（コロイド）のプラズモン吸収と考えられ、ガラス中に銀の超微粒子が成膜時に生成したものと考えられる。

【0021】このガラス上の薄膜を、図 1 に示す光学系でアブレーションを行い、微細加工を行った。図 1 に示す光学系は、1 本のシングルモードレーザービームを 2 つに分け、その光を再びガラス薄膜上で焦点を結ばせるようにし、その干渉により強度が周期的に変化するパターンを形成して照射した。使用したレーザーは Nd:YAG レーザーでパルス幅が 10 ns、繰り返し周波数が 10 Hz、使用波長は第 3 高調波の 355 nm、照射エネルギーは 1 本のビームに分ける前は、約 110 mJ/pulse のエネルギーであった。ビームは 50% のビーム

スプリッターでわけ、石英のレンズを通過させた後、サンプル表面上で 2 つのビームを重ね合わせ、干渉縞を生じさせ、周期的な光強度分布の状態を形成させた。レーザービームの間の角度は約 10° であった。試料上のビーム径は 2 mm であり、エネルギー密度は 4.14 J/cm²・Pulse になる。このエネルギーは薄膜がアブレーションするエネルギーをあらかじめ測定し、そのエネルギーよりも高めに設定したものである。

【0022】加工を行った膜を、光学顕微鏡、電子顕微鏡で観察した。図 2 (a) は 1000 倍の光学顕微鏡写真、(b) は同写真に基づいて作成した図、図 3 (a) は 3500 倍の走査型顕微鏡写真、(b) は同写真に基づいて作成した図である。これらの図から、膜に約 1 μm の周期的な凹凸が形成されているのを確認できる。

【0023】この実施例での 355 nm における薄膜の吸収係数は、46,212 cm⁻¹ であった。またソーダライムガラス基板の吸収係数は、0.3081 cm⁻¹ であった。また、薄膜の吸収係数と厚さから計算した基板に到達するエネルギーは 0.95 J/cm²・Pulse であった。

【0024】一方、ガラスのアブレーション閾値を実験的に求めた。照射エネルギーを上げながら、アブレーションした時点でのエネルギーを記録した。パワー密度を計算するためには、アブレーション度の面積が必要であるが、照射痕周辺の割れが激しく正確に求めることはできなかった。おおよその面積から求めると、少なくとも本実験のレーザーでは 6~10 J/cm²・Pulse であった。したがって、基板に到達するエネルギーは基板のアブレーション閾値以下であり、優先的な薄膜のアブレーションが起こり、このような微細な加工性を可能にしたものと考えられる。

【0025】（比較例 1）実施例 1 と同様の工程で、S

10 10) 薄膜をソーダライムガラス基板上に形成した。この場合、ターゲット上には銀は置かず、SiO₂のみの薄膜が形成できるようにした。得られた薄膜を、実施例1と同様の光学系を用いてレーザ加工した。その結果、薄膜の選択加工はできず、基板とともにアブレーションが起った。このときのエネルギーは $1.0 \text{ mJ} \cdot \text{Pulse}^{-1}$ であった。また、吸収係数を測定すると、基板の吸収係数は実施例1と同じであるが、SiO₂膜は $0.1 \sim 0.15 \text{ cm}^{-1}$ 以下であり、基板よりも吸収係数が低かった。また、基板に到達するエネルギーも、ほぼ基板のアブレーション閾値に近く、有効な加工ができなかったものと考

えられる。
【0024】(実施例2、3、4、5) 実施例1と同様に、ソーダライムガラス上に、Agコロイドが分散したSiO₂薄膜を形成した。スパッタ条件は、銀のターゲット個数、スパッタ電力を調整し、銀の混合濃度を変化させた。この実施例2要素を、前記(表)にまとめた。銀の濃度が下がるにしたがって、膜の吸収係数が低下した。この薄膜付きガラスを、実施例1と同様な方法で干渉光を用いてアブレーションを行った。その結果、実施例1と同様に、膜面に周期的構造ができ、回折格子としての機能を発揮した。これらの薄膜は、(表)からわかるように、すべて吸収係数が基板より高く、なおかつ基板に到達するレーザーエネルギーは基板のアブレーション閾値よりも低くなっている。

【0027】(比較例2、3) 実施例4、5と同じ条件でAgの混合したSiO₂膜を作製した。これは実施例4、5の成膜時に同時にチャンバーに入れたもので、膜の特性は完全に同じになるように配慮した。ただし、基板は実施例1～5に用いたものよりも、低いアブレーション閾値 $3.5 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{Pulse}^{-1}$ (材料を用いた(表参照))の基板は、ガラスマトリクス中に0.45、0.45%などの超微粒子が分散されたもので、シャープカットフィルタとして広く用いられているものである。作製した薄膜付きガラス基板を実施例1と同じ条件でアブレーションを行った。その結果、比較例2ではかろうじて回折格子の加工性が見られたが、比較例3では基板のダメージがあり、良好な加工性は得られなかった。このガラス基板の355nmの波長に対する加工閾値は 3.5 J/cm^2 であり、その吸収係数は 3.77 cm^{-1} であった。比較例1で薄膜の吸収係数は 6.49 cm^{-1} であり、基板よりも吸収係数が高い。また薄膜を透過し基板に到達するエネルギーは、 3.4 J/cm^2 で、かろうじて基板のアブレーション閾値以下であった。一方、比較例3での膜の吸収係数は 0.35 cm^{-1} であり、基板の吸収係数 3.77 cm^{-1} よりも低いが、基板に到達するエネルギーは $3.4 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{Pulse}^{-1}$ であり、基板のアブレーション閾値に到達していた。したがって、この点が、比較例3における加工性を失わせる原因と考えられる。実施例8と比較例3は同じ薄膜であるが、基板の

閾値の違いによりこのような差が生じたものと考えられる。

【0028】(実施例6、実施例7) 用いた同じ試料に対して、図4に示す装置を用いて回折格子を製造した。具体的には、上記のガラス基板の上にAg-SiO₂膜を成膜した面に、スパーサを介して回折格子を形成したフェーズマスクを備えた基板を配置し、レーザ光を照射した。フェーズマスクにレーザ光が入射すると、図5(a)に示すように、主として-1次、0次、+1次を含む複数の回折光が出射し、これらの回折光の干渉によりフェーズマスクの射出側の極近傍に周期的な光の強度分布が得られる。ここで、本実施例のフェーズマスクは回折格子周期: 1055 nm 、回折格子深さ: 約 250 nm 、サイズ: $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ (QPS Technology Inc.製(spad))を使用した。そして、この周期的な強度分布が形成された領域に、図5(b)に示すように、薄膜を成膜したガラス基板をセットした。その結果、図5(c)に示すように、当該周期的な光強度に応じて薄膜が形成あるいはアブレーションし、光強度の周期と同一の周期をもつ回折格子がガラス基板上に薄膜を加えた形で形成された。ガラスの閾値と薄膜の閾値の関係は実施例1、2で述べたものと同じ条件である。

【0029】尚、使用したレーザ光は、実施例1と同様にNd:YAGレーザの第3高調波である355nmの光とした。パルス幅は約 10 ns 程度、繰り返し周波数は5Hzであった。またレーザ光の1パルスあたりのエネルギーは、レーザのQスイッチのタイミングを変えることで調整が可能であり、 1.1 mJ/pulse のエネルギーで、ビーム直径は約5mmであった。加工に適するように、レーザのエネルギー密度を増大させるため、レーザ光を焦点距離250nmのレンズで絞り込んでガラス基板上でのビームサイズが約2mmになるようにした。

【0030】上記によって形成された回折格子のところでは、本実施例にあてはまるスパーサによってフェーズマスクとガラス基板との間隔が約50nmとなるようにしている。これは、ガラス基板表面からの蒸発物がフェーズマスクに付着するのを極力防ぐためであり、この間隔自体は任意である。例えば-1次元は+1次元と重なっている範囲内ならば、フェーズマスクとガラス基板を密着させても回折格子は作製できる。フェーズマスクとガラス基板との間に150nm程度の厚さの石英板を挟み密着させてレーザ照射を行った場合も、本実施例と同様に回折格子が作製できた。フェーズマスクは繰り返し使用されるものであり、その汚れを防ぐことは重要であり、したがってスパーサを存在させることは有効な手段である。

【0031】(実施例7、8) 本例7と称されるナウ硅酸系ガラスを基板として、電子ビーム蒸着法でSiO₂、SiO₂薄膜を形成した。これら薄膜を実施例1と同様の

方法でレーザ加工を施すと、同様に周期的構造が形成できた。したがって、これらの薄膜の加工閾値は $4 \sim 14 \text{ J/cm}^2$ よりも低いことがわかる。BK7ガラスの 355 nm における加工閾値は、 8 から 9 J/cm^2 であり、 TiO_2 の吸収係数(4.6 から 6.0 cm^{-1})と膜厚から換算した透過エネルギーは 3.2 J/cm^2 、 GaO の吸収係数は 7.5 から 8.5 cm^{-1} で透過エネルギーは 3.6 J/cm^2 となった。したがって、基板の加工閾値はこれらの値よりもはるかに高く、安定して薄膜のレーザ加工ができたものと考えられる。また、 GaO 薄膜はガラス質であるが、 TiO_2 は結晶化しており、アナターセ構造の結晶型を持っていることがX線回折結果から明らかになった。従って、本発明はガラス性の薄膜に限らず、結晶性の薄膜にも適用でき、請求項に示した要件を満たすことが必要であることがわかった。

【0032】(実施例9)ソーダライムガラスの上に、ゾルゲル法により、膜中に全コロイドが分散した TiO_2 薄膜を形成した。薄膜作製における主材料は、チタンテトラブトキシド(TTB)で、これに4倍の当量量のマセチルマセトン(AA)を混合した。これは、ゾルゲル反応の主反応である、水の加水分解を穏やかに進ませ、良質な薄膜を形成するのに役立つ。加水分解反応液として、 NaAuCl_4 を $0 \sim 1.6 \text{ mol/l}$ の濃度で溶解した水溶液を用いた。TTBを 1.0 ml 、希釈のためのエタノールを 1.0 ml 、AAを 4 ml 、 NaAuCl_4 水溶液を 3 ml 混合し、30分攪拌・反応させた後、ガラス基板上にスピンコート法で塗布した。塗布後、真空中 400°C 、15分加熱し、残存有機物を蒸発させ、強固な膜とした。またこのとき、金の超微粒子が析出し、薄膜はブルーに変色した。これは、 TiO_2 膜中の全超微粒子のプラズモン吸収に起因している。塗布と熱処理を3回繰り返して、 340 nm の厚さの薄膜を得た。この薄膜を、実施例1と同じ光学系と照射エネルギーを用いて回折格子を作製した。その結果、同様に周期的構造がガラス基板上に形成できた。この薄膜の吸収係数は 355 nm における吸収係数は 35000 cm^{-1} であり、基板まで到達するエネルギーは 0.57 J/cm^2 と見積もられ、基板閾値よりもはるかに低い値であった。この薄膜は非晶質であるが、主成分は実施例7で示した TiO_2 と同一である。本実施例では実施例7の膜よりも吸収係数が大きくなっており、全超微粒子のような超微粒子を材料中に分散する事により、吸収係数を調整することが可能であることを示している。

【0033】(実施例10)ガラス薄膜を得る方法として、夜相中で SiO_2 を析出させる方法がある。そのような方法として、A.Hishinuma et al. Applied Surface Science 48/49 (1991) 405 に示されている、LPD法(Liquid Phase Deposition: 液相成膜法)が知られている。LPD法を用いた SiO_2 中に有機色素の一つである、ローダミン6G(R6G)を混合して、ソーダライ

ムガラス基板上に成膜をした。薄膜の作製は以下のように行った。まず、珪フッ素酸(H_2SiF_6)溶液に SiO_2 ガラスを入れ、飽和溶液とする。このときの珪フッ素酸の濃度は 2 mol/l にした。飽和後、この溶液にR6Gを約 $0 \sim 2 \text{ mol/l}$ の濃度になるように混合した。そこでガラス基板を液中に入れ、さらにアルミニウム片を入れた。アルミニウム片は、 SiO_2 で飽和している珪フッ素酸の平衡を、 SiO_2 が析出する方向へ動かす働きがあり、ガラス基板上に SiO_2 薄膜を析出させる。このとき、色素が混合されているため、色素もガラス薄膜中に導入された。得られた薄膜は、赤色で、明らかにローダミン色素が膜中に導入されたことがわかった。この薄膜を、実施例1と同じ光学系と照射エネルギーを用いて回折格子を作製した。その結果、同様に周期的構造がガラス基板上に形成できた。しかしながら、付着力が弱いせいか、一部は膜が残らず、ガラス基板が露出する部分があった。この薄膜の吸収係数は 355 nm における吸収係数は 35500 cm^{-1} であり、基板まで到達するエネルギーは 0.57 J/cm^2 と見積もられ、基板閾値よりもはるかに低い値であった。

【0034】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、ガラス基板等の基材に直接レーザ光を照射して加工するのではなく、基材表面に基材よりもレーザ吸収性に優れた薄膜を形成し、この薄膜に対してレーザ光を照射して薄膜を微細加工するようにしたので、干渉性に乏しいArとKrを発光源とするエキシマレーザによることなく、Nd:YAGレーザ等の安価で使いやすい固体レーザで得られ、しかもガラスに対する直接の加工には使用できないと考えられる 1064 nm 、その高調波の 532 nm 、 355 nm 、 266 nm の波長を用いることが可能となる。

【0035】また、薄膜は無機材料を主体としたので、耐環境性に優れた製品が得られ、更に、薄膜の厚さ若しくはレーザ吸収係数を調整して基板に到達するエネルギーが、基板の加工閾値よりも低くなるようにしたため、薄膜部分のみを微細加工することができ、高精度の製品を得ることができる。

【0036】また、薄膜に形成する凹凸の凹部にガラス基材表面が露出するまでアブレーション等によって薄膜部分を除去するにすれば、回折型の光学素子の凹凸の深さを薄膜の厚さでコントロールすることができ、高精度の光学素子を簡単な方法で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】レーザ干渉を利用した本発明方法で回折格子を製造する装置の概略図

【図2】(a)は微細加工後の薄膜表面の光学顕微鏡写真(1000倍)、(b)は同写真に基づいて作成した図

【図3】(a)は微細加工後の薄膜表面の走査型顕微鏡

10

20

30

40

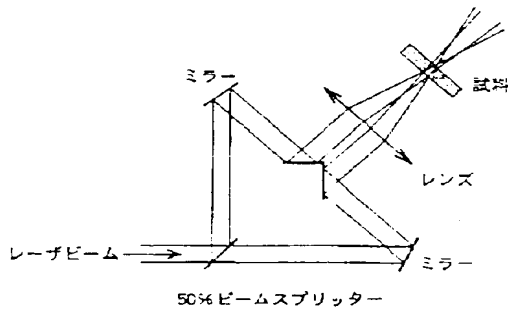
50

(1)

写真 3.0 (1)倍、(2)は写真に基づいて作成した図

【図4】フェイズマスクを用いた本発明方法で回折格子を製造する装置の概略図

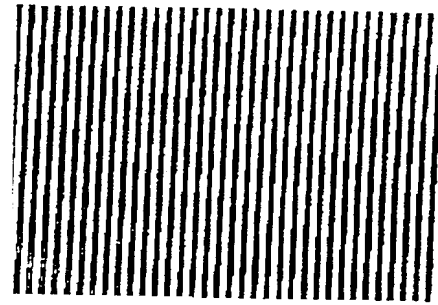
【図1】



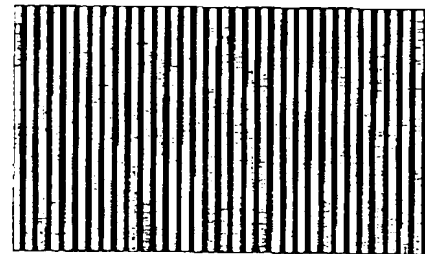
(2)

【図5】(a) はフェイズマスクの作用を説明した図、(b) は可フェイズマスクを介してガラス基板にレーザ光を照射している状態を示す図、(c) はレーザ加工されたガラス基板を示す図

【図2】



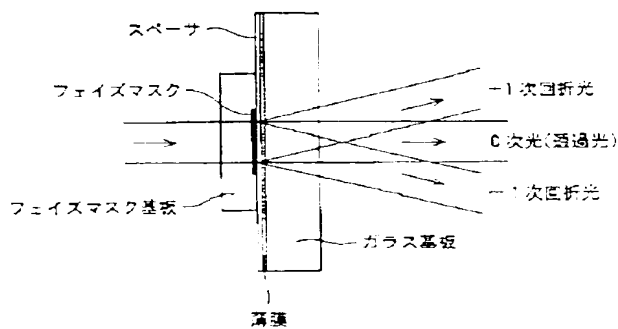
(a)



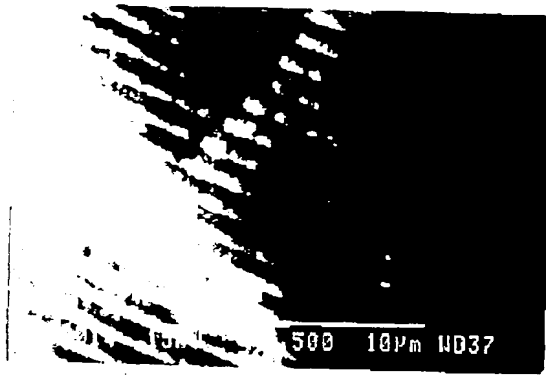
(b)

凸部 凹部

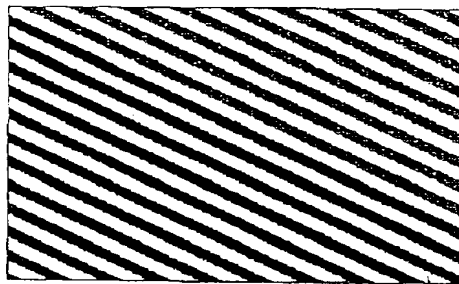
【図4】



【図 3】



(a)



(b)

凸部 凹部

【図 5】

